

SÍNTESIS DE UN ADHESIVO POLIURETANO-ALMIDÓN Y APLICACIÓN EN AGLOMERADOS DE BAJA DENSIDAD

A. A. Castro¹, D. A. Fuentes¹, J. E. Perilla¹

¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá,
Bogotá - Colombia. Tel: 3165321. Fax: 3165334. Email: aacastrov@unal.edu.co

RESUMEN.

La elaboración de un aglomerado de madera requiere adhesivos no renovables y alto costo, los cuales podrían abarataarse por sustitución con materiales de naturaleza renovable. En el caso de los poliuretanos, uno de sus componentes: el polioli; es abundante en la naturaleza y es posible utilizarlo como componente económico en manufactura de compósitos.

Para verificar este supuesto, se sintetizó un adhesivo poliuretano para MDF¹ con una mezcla dietilenglicol/almidón de maíz y un poliisocianato alifático; en ensayos previos se tituló el número de hidroxilos disponibles para un almidón comercial según el Método Mobay y este valor se utilizó como referencia para sintetizar diferentes poliuretanos, de los cuales se seleccionó la relación NCO/OH= 1.4 entre otras (1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2, 3, 4) al determinarse que esta producía el adhesivo con menor espumado, tamaño de celda más uniforme, menos frágil y más duro. Con este adhesivo se evaluó el tiempo y energía de gelado y curado (mediante calorimetría diferencial de barrido - DSC), densidad, absorción de humedad y comportamiento/desempeño térmico (mediante análisis termogravimétrico - TGA). Se aplicó como aglomerante en un compósito tipo MDF, en proporción 50% en peso de adhesivo y aserrín de tamaño de partícula menor a malla 40 de la serie de tamices Tyler. El tiempo de curado fue de 6 horas a 50°C bajo presión de 5,8kPa, el aglomerado curado se aclimató durante 24 horas y se determinó su densidad en 0.438g/cm³. La densidad del aglomerado obtenido es inferior a los valores reportados para productos comerciales (0.6-0.7 g/cm³), el material puede ser empleado en cielos rasos y estructuras ligeras.

Palabras Clave: poliuretano, almidón, compósito, DSC, TGA.

1. INTRODUCCIÓN

Como en muchas otras industrias, los sistemas de tipo poliuretano han encontrado un mercado potencial en los materiales compuestos (Yeats y Slaback, 2003). Los poliuretanos se desarrollaron con la intención de mejorar las propiedades de las fibras de nylon, y pronto se encontró que su desempeño individual era muy útil y superior en otras aplicaciones. Actualmente, los poliuretanos son el material elegido cuando se requiere alto desempeño en espumas (flexibles y rígidas), recubrimientos, sellos, y recientemente en adhesivos y materiales pultruidos (Yeats y Slaback, 2003; Tout, 2000). Los adhesivos de poliuretano se utilizan ampliamente en diversas aplicaciones tecnológicas y ambientes debido a sus propiedades ajustables (como la formulación, aplicación, propiedades mecánicas, adhesión y dureza) (Somani *et al*, 2003; Desai *et al*, 2003; Malucelli *et al*, 2005). La industria automotriz se sirve de forma recurrente de estas propiedades para adherir piezas que deben resistir ambientes húmedos, y solventes orgánicos (Malucelli *et al*, 2005).

Desde el siglo XX, los adhesivos sintéticos han dominado el mercado, especialmente en la adhesión de madera y materiales compuestos (Tout, 2000). Los aglomerados celulósicos son un segmento representativo de este mercado y sus aplicaciones abarcan la construcción, ingeniería, decorado y empaque; pero el polímero común en este uso es la resina fenol-formaldehído (DeCampos y Rocco, 2004). Existe un creciente interés en sustituir estas resinas por poliuretanos elaborados con materiales de origen

¹ Del inglés “Medium Density Fiberboard”

renovable como el aceite de ricino (Somani *et al*, 2003; DeCampos y Rocco, 2004), aceite de palma (Rozman *et al*, 2004), aceite de eucalipto (Silva y Duarte, 2004), celulosa modificada (Rivera-Armenta *et al*, 2004) y almidón (Ha, 2002) como componente secundario (reactivo-carga). El presente trabajo muestra la obtención de un poliuretano modificado con almidón, en el que éste se encuentra como componente principal; respaldada y motivada por los resultados encontrados sobre adhesivos de poliuretano con polioles naturales, su bajo costo y “ubicuidad” de este recurso.

Los adhesivos para materiales aglomerados de madera exhiben sensibilidad a la hidrólisis y falla por tensión. Los adhesivos de tipo poliacrilato son eventualmente utilizados pero su desempeño a la intemperie es pobre y los costos de producción no son favorables; algunos adhesivos de tipo poliuretano involucran materiales renovables y su comportamiento mecánico y resistencia al desgaste es alto (Oertel, 1997). Los adhesivos de tipo poliuretano pueden formar enlaces uretano con cualquier grupo hidroxilo disponible sobre la superficie de una partícula de madera; principalmente celulosa y lignina (Pizzi, 1994).

1. MATERIALES Y METODOS

Para la síntesis de adhesivos poliuretano con bajo contenido de solventes y viscosidad son adecuados los polioles de tipo poliéter; estos podrán reaccionar con un diisocianato para formar enlaces uretano si contiene al menos 5% de sus hidroxilos disponibles (Pizzi, 1994). Se utilizaron dos polioles para la síntesis del adhesivo poliuretano: almidón de maíz, comprado a Indesa. y Dietilenglicol (grado reactivo), suministrado por Merck. El dietilenglicol se usó como agente humectante del almidón, para formar una pasta, eliminar la volatilización de polvo durante la formulación y facilitar el mezclado rápido (con un diisocianato prepolímero).

El almidón de maíz se secó para reducir el efecto de espumado que pudiera ocasionar el agua presente como humedad. El proceso de secado se extendió a una caracterización, en la que se determinó su contenido de humedad, compuestos orgánicos volátiles (COV) y cenizas, por medio un análisis termogravimétrico (TGA). La determinación de cenizas se hizo para confirmar información bibliográfica sobre inclusión de cloruro de calcio en el almidón utilizado (Sarmiento *et al*, 2003), y ajustar el balance de materiales. El valor de humedad se validó por comparación con el método gravimétrico (secado), realizado en estufa a 50°C durante 24 horas. La temperatura se escogió para evitar la degradación que presenta este tipo de carbohidratos al sobrepasar 60°C (Radley, 1954). Los valores para humedad, COV (550°C), y cenizas (750°C) fueron 8.01%, 90.54% y 8.275% respectivamente. El valor de humedad obtenido por el método gravimétrico fue 8.06%.

Los polioles se titularon de acuerdo al Método Mobay (Stanley, 1969) para determinar el Número de Hidroxilo (OH) y Número Ácido para cada uno, los valores de Número OH real obtenidos fueron 26.24 para el almidón de maíz y 1058.68 para el dietilenglicol. El valor de Número de Hidroxilo de referencia utilizado para el almidón de maíz es 24.70 (Ha, 2002). El Número OH real para dietilenglicol de cálculo a partir de su peso equivalente. En la tabla 1 se resumen los valores de titulación y reales para Número OH y Ácido de los polioles utilizados.

Tabla 1. Números de hidroxilo (OH) y ácido de los polioles utilizados, el número de hidroxilo real es la suma de los dos anteriores.

Material	Número OH valorado (mg KOH/g)	Número Ácido (mg KOH/g)	Número OH real (mg KOH/g)
Almidón de maíz (Indesa)	25.13	1.11	26.24
Almidón de maíz referencia (Ha, 2003)	-	-	24.70
Dietilenglicol	1046.94	11.74	1058.68

Para la formulación del adhesivo se empleó TMXDI prepolímero (producido por Cytec Corp). En la tabla 2 se listan algunas características relevantes del polisocianato utilizado.

Tabla 2. Características selectas del TMXDI prepolímero utilizado en la formulación del adhesivo poliuretano con almidón de maíz.

Característica	Valor
Compuestos volátiles (COV)	25%
Contenido NCO en solución	10.2. ±0.5%
Peso equivalente	412±20
Solvente	Acetato de butilo

Se utilizó octoato de estaño como catalizador; en proporción 0.5%(p/p) de la composición total del adhesivo. Se prefirió éste sobre catalizadores de aminas terciarias porque desfavorece las reacciones de espumado (Stanley, 1969), que es un efecto no deseado.

El adhesivo fue sometido a calorimetría diferencia de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) con el fin de determinar la cinética de curado, transiciones y la temperatura máxima de trabajo.

El sustrato elegido para aplicar el adhesivo es aserrín (mezcla de Zapán y Eucalipto) malla 40 de la serie de tamices Tyler, obtenido en un aserradero de Bogotá. EL adhesivo se mezcló en partes iguales con aserrín durante 30 segundos, se transfirió a moldes metálicos hasta alcanzar 1 cm de altura (sin compresión), se colocó un pistón sobre la mezcla y se aplicó una presión de 5,8 kilopascales mediante pesos de plomo; el conjunto se llevó a un horno acondicionado a 50°C y se permitió el curado durante 6 horas. El aglomerado curado se extrajo del molde y se acondicionó a temperatura ambiente durante 24 horas según el procedimiento de DeCampos y Rocco (2004). Al aglomerado (MDF) obtenido se le determinó la densidad, contenido de humedad, presencia de espuma, fragilidad al perforado y resistencia a la humedad.

2. RESULTADOS Y DISCUSION

2.1. Elaboración del adhesivo

Se realizaron 3 mezclas de polioles (% almidón = 25, 50, 75), y para cada mezcla se formuló una relación NCO/OH (NCO/OH=1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2, 3 y 4) y se curaron a 50°C durante 6 minutos. Las muestras se acondicionaron a 25°C durante 2 días y se evaluó fragilidad, dureza y tendencia a espumar, si el adhesivo producía espuma, se calificaba su tamaño de celda y el criterio de elección favorece al menor tamaño de burbuja. Las formulaciones se calificaron de acuerdo con siguiente escala: se parte de un calificativo de 5, y cada defecto se valoró (espumado=1-3, fragilidad=1-3, blandura=1-3) y se restó. En la figura 1 se muestra la calificación de las formulaciones para cada composición (% de almidón en la mezcla de polioles), y relación NCO/OH de ensayos preliminares. También se realizaron formulaciones con almidón como único poliol.

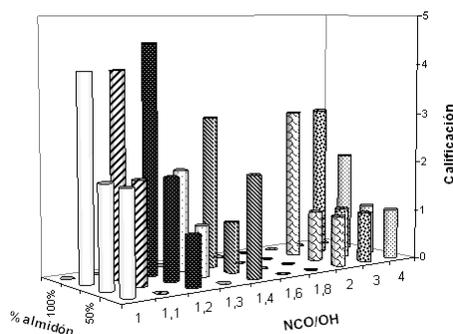


Figura 1. Calificación de las formulaciones (ensayos preliminares) de adhesivo poliuretano. Los adhesivos de mejor desempeño se califican con un valor mayor.

Las formulaciones con mayor contenido de almidón exhibieron un espumado pobre, se seleccionó entre éstas las de menor tamaño de celda, y entre estos se determinó su fragilidad y dureza relativa por medio de la introducción de un bisturí en ángulo de 45° y se efectuó un movimiento de palanca. La formulaciones 100% almidón muestran propiedades mecánicas muy pobres, dificultad de mezclado, homogenización, apariencia y consistencia arenosa. Esto respaldó el uso dos polioles para obtener el adhesivo.

En general, se observó una tendencia en el espumado, a mayor relación NCO/OH. A mayor cantidad de almidón de maíz el espumado era menor, atribuido a la reducción del contenido de dietilenglicol, el cual contiene grupos OH de carácter ácido (según valoración), los cuales ocasionan desprendimiento de CO₂. También se observó que a mayor fracción de dietilenglicol, la fragilidad aumenta, atribuible a la corta longitud de cadena del dietilenglicol. El contenido de humedad residual del almidón puede ser suficiente para producir espumado. El almidón utilizado contiene alrededor de 8% de humedad (Fig. 1) que se redujo por secado directo, pero aún así es posible que agua ligada pueda reaccionar con las moléculas de diisocianato.

La formulación para el adhesivo se escaló 50:1 para realizar las pruebas de cinética y un aglomerado tipo MDF. Durante este procedimiento se experimentó autoaceleración, impidiendo el mezclado homogéneo y la inclusión del aserrín, se presentó una disminución drástica en el tiempo de gelado. Esta situación se mitigó disminuyendo la proporción de catalizador a 0.5 %, con lo cual se logró un tiempo de gelado superior a 7 minutos. Este tiempo de gelado es satisfactorio y equivalente al tiempo necesario para aplicación industrial (6 minutos) (DeCampos y Rocco, 2004). En la figura 2 se muestra una imagen de Microscopía de Contraste de Fases (MCF) para un corte transversal (500µm) del adhesivo.

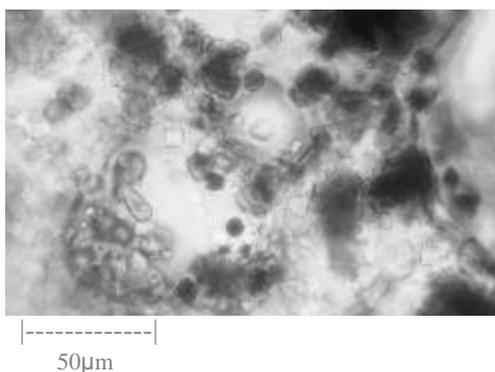


Figura 2. Imagen de Microscopía de Contraste de Fases del adhesivo obtenido (75% almidón). Las áreas oscuras y áreas definidas corresponden a almidón, tinturado con Lugol.

2.1. Cinética de curado y comportamiento térmico del adhesivo

El seguimiento de la cinética de curado se realizó por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) en método isotérmico (50°C, 120 min). EL final de la reacción de curado se estimó como aquel a partir del cual no se presenta ningún flujo de calor. (Fig. 3). Los datos de flujo de calor en función del tiempo se trasladaron al origen utilizando el programa Excel[®], dejando el valor de y=0 para el tiempo en que la línea de flujo de calor es constante. El calor total de reacción se calculó por medio del método de trapezios hasta la última inflexión de la curva, tras la cual no hay evidencia de flujo de calor (76.11 minutos). El avance de reacción se obtuvo al dividir fracciones de calor acumulado por el calor total de reacción (desde tiempo cero hasta 76.11 minutos). En el análisis se experimentó un máximo de temperatura en 26.45 minutos (x=0.5985), correspondiente al tiempo de gelado (Areiza, 2003). El tiempo de gelado obtenido es inferior al tiempo teórico (x=0.7272), denominado 'tiempo crítico' y definido como 2/funcionalidad

promedio (Areiza, 2003). Se consideró la funcionalidad promedio del almidón igual a 3 ya que cada unidad mesomérica tiene este número de hidroxilos libres.

El almidón se compone de unidades de amilosa y amilopectina y solamente la amilosa tiene funcionalidad 3, pues la amilopectina, por ser ramificada puede presentar una funcionalidad promedio mayor a 3. De forma contraria, la humectación del almidón con dietilenglicol (funcionalidad 2) contribuye como un reductor de funcionalidad de la mezcla. De acuerdo con el resultado experimental, la funcionalidad promedio de la mezcla de almidón de maíz y dietilenglicol utilizada; calculada a partir del valor teórico de conversión crítica, es 3,44.

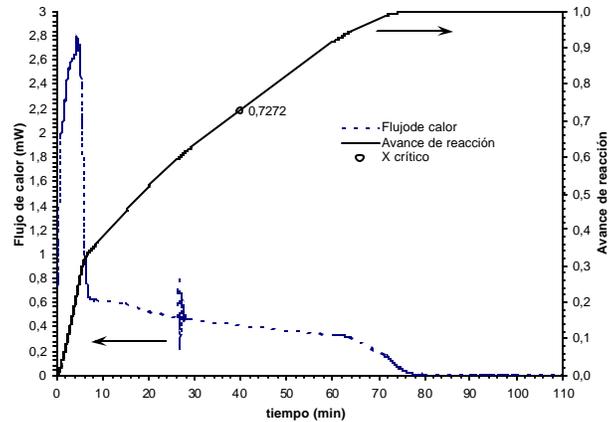


Figura 3. Seguimiento de la cinética de gelado y curado del adhesivo PU-Almidón elaborado (DSC, 15.3mg). El tiempo de estabilización se eliminó y los datos se trasladaron al origen.

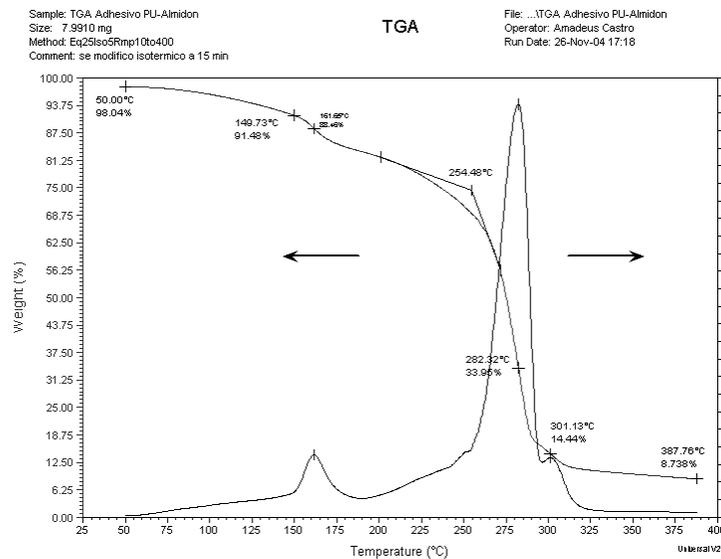


Figura 4. Análisis termogravimétrico (TGA) del adhesivo poliuretano-almidón.

El adhesivo obtenido se acondicionó 72 horas y fue sometido a análisis termogravimétrico (TGA, Fig 4) y calorimétrico (DSC, Fig 5). En el termograma correspondiente al análisis termogravimétrico hay dos cambios de pendiente: El primero sobre 150°C y el segundo en 254°C. El peso inicial de la muestra se redujo 2% antes de alcanzar 50°C, lo cual puede atribuirse a solvente residual en el adhesivo. El primer cambio de pendiente se atribuyó a degradación de almidón, pérdida de solvente ligado, humedad ligada y dietilenglicol libre (sin reaccionar). El segundo cambio de pendiente corresponde al inicio de degradación

del material. Esta degradación también se aprecia en el Termograma DSC (Fig. 5). La diferencia entre los dos análisis (para la temperatura de degradación) es 1°C.

El adhesivo degradado se sometió a una rampa de calentamiento hasta 400°C y se obtuvo un valor final de 8.73% de residuos, entre los que están presentes cenizas inherentes al almidón y material carbonizado del adhesivo.

En el análisis calorimétrico (DSC, Fig. 5) se observó una transición en 21.81°C, que corresponde a su transición vítrea. Esta transición se corroboró por manipulación de probetas de adhesivo entre 15°C y 30°C. Se encontró un pico de fusión poco definido que parece ser el traslape de dos fusiones, debida a polimorfismo (estructuras α y β) en el adhesivo o humedad. Como se partió de materiales secados, la opción aceptada es polimorfismo. En el almidón hay fracciones de amilosa y amilopectina, pero éstas no pueden formar dos fases cristalinas porque se encuentran combinadas dentro del grano de almidón, en cambio el dietilenglicol se encuentra libre y puede formar una fase cristalina diferente. La temperatura de fusión de la primera fase (α) es de 115.47°C. Se estimó la temperatura de fusión de la segunda fase (β) en 130°C.

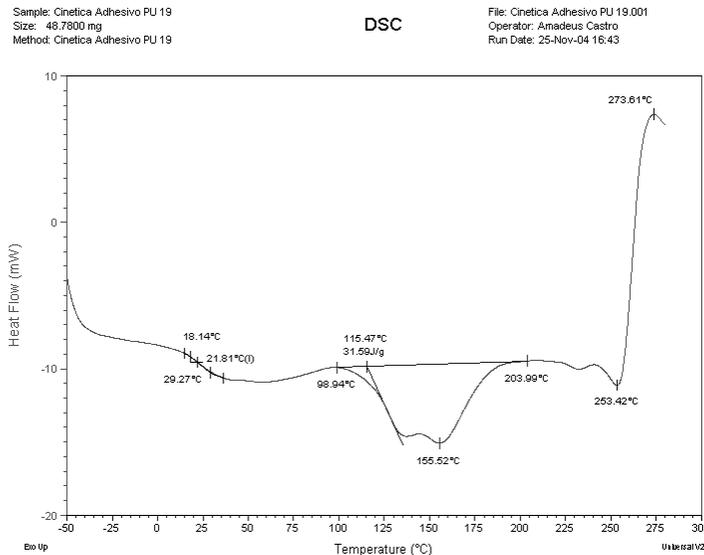


Figura 5. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) del adhesivo poliuretano-almidón.

La temperatura de degradación obtenida por DSC es 253.42°C, un grado inferior a la obtenida por TGA. En 273.61°C, el material está completamente degradado. La cápsula en la que se realizó el ensayo se abrió y se observó un residuo carbonizado disperso en su interior.

2.1. Aplicación en un aglomerado

Se realizaron tres pruebas de mezcla para verificar la cantidad de adhesivo necesaria para humectar y homogenizar el adhesivo con el aserrín involucrado. La mezcla se realizó para 20%, 40% y 50% de adhesivo, siendo satisfactoria la última. En la figura 6 se muestra una probeta de aglomerado obtenido con mezclas 50/50 adhesivo-aserrín (malla 40). En la aplicación, al adhesivo no produce espuma y su distribución es homogénea. Los ensayos de 20% y 40% de adhesivo no lograban incorporar todo el aserrín, las probetas obtenidas con éstas formulaciones eran arenosas y frágiles.

La densidad del aglomerado obtenido fue 0.438g/cm³. Este es un valor inferior a los valores reportados para productos comerciales (0.6-0.7 g/cm³), atribuible a la baja presión aplicada durante el prensado (5.8 kPa). Sin embargo, la resistencia obtenida fue satisfactoria, por lo cual se recomienda su

aplicación en cie los rasos ligeros. También influye el tamaño del aserrín utilizado, que disminuye posibilidad de compactación.

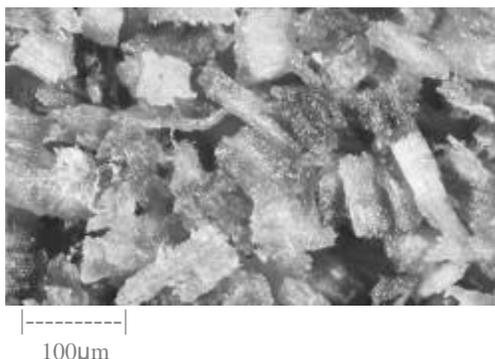


Figura 6. Imagen de microscopía óptica de una probeta de aglomerado tipo MDF 50:20 (50% adhesivo, curado a 50°C/20 horas). El adhesivo no presenta espumado visible.

Las pruebas cualitativas de fragilidad, ante las cuales se calificó el comportamiento como “satisfactorio”, se sustentaron en la ausencia de falla ante la inserción de clavos de 3 mm de diámetro. También se realizaron pruebas de sensibilidad al agua, dejando dos probetas de aglomerado en agua a 92°C durante treinta minutos y permitiéndolo secado a temperatura ambiente durante 24 horas. Las probetas utilizadas correspondieron al aglomerado 50:50 y al 20:50. La primera no mostró alteración de estructura (desprendimiento de partículas). La probeta 20:50 se deshizo en esta prueba. La probeta 50:50, no presentó espumado ante la prueba de sensibilidad al agua, lo cual sugiere que el exceso de isocianato reacciona con el sustrato o con humedad ambiental durante el curado. Como se manejaron materias primas secadas, se descarta la inclusión de humedad durante el período de curado, lo que lleva a postular que el exceso de poliisocianato reaccionó con el sustrato (lignina, celulosa, hemicelulosa, y similares). Si el diisocianato en exceso reacciona con grupos hidroxilos disponibles sobre las partículas de aserrín y formar enlaces uretano; el sustrato es por sí mismo un promotor de adhesión.

3. CONCLUSIONES

Fue posible elaborar un adhesivo tipo poliuretano a partir de almidón de maíz como polioliol principal y etilenglicol como una ayuda de mezclado. A partir del polímero obtenido se pudo elaborar un aglomerado con aserrín (malla 40). Este aglomerado tiene propiedades aceptables de resistencia mecánica (baja fragilidad, resistencia a la deformación y resistencia a la humedad) y es de baja densidad.

Se adicionaron cargas superiores a 30% en un poliuretano, considerando carga al almidón y el aserrín aglomerado, y bajo las condiciones de preparación y curado se obtuvo un aglomerado no espumado que presenta poca fragilidad y curado corto a temperatura ambiente. Estos resultados son opuestos a otros desarrollos de poliuretanos con almidón, en los que actúa como carga (además de polioliol), y disminuye notablemente el desempeño mecánico (Pizzi, 1994; Veselovsky, 2002; Ha, 2002).

Utilizar almidón como materia prima disminuye el costo de producción del adhesivo, pues se sustituyen polioliol que son más costosos y de difícil consecución.

REFERENCIAS

- Areiza J., Cortazar M., Elorza J., et al.**, “Polímeros” Editorial Síntesis, 2003, España.
- DeCampos C., Rocco F.**, “Production and Characterization of MDF Using Eucalyptus Fibers and Castor Oil-based Polyurethane Resin”. *Materials Research* Volumen 7, Número 3, 2004.
- Desai S., Patel J., Kumar V.**, Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. Volume 23 (2003). pp. 393–399.
- Ha S.**, “Starch incorporated polymerization of thermoplastic polyurethane”. Tesis de Doctorado en Ciencias Físicas y Naturales. Universidad de Paderbon. Paderbon, Alemania. 2002.
- Malucelli G., Priola A., Ferrero F., et al.**, Polyurethane resin-based adhesives:curing reaction and properties of cured systems. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. Volume 25 (2005). pp. 87–91.
- Oertel G.** (editor), “Polyurethane handbook: Chemistry-Raw materials-processing-application-properties”. Hanser. 1994, Alemania.
- Pizzi A.**, “Advanced wood adhesive technology”, Marcel Dekker Inc. Nueva York, 1994. USA.
- Radley J.**, “Starch and its derivatives”, 3ª Ed, Volumen 1. John Wiley & Sons, 1954, USA.
- Rivera-Armenta J., Heinze T., Mendoza-Martínez A.**, “New polyurethane foams modified with cellulose derivatives”. *European Polymer Journal* (Aceptado para publicación). 2004.
- Rozman H., Ahmadhimi K., Abubakar A.**, “Polyurethane (PU)-oil palm empty fruit bunch (EFB) composites: the effect of EFBG reinforcement in mat form and isocyanate treatment on the mechanical properties” *Polymer Testing*, Volumen 23, páginas 559–565, pp. 1-1, 2004.
- Sarmiento V., Vargas D., Pedroza A., et al.**, “Producción de α -amilasa con células libres e inmovilizadas de *Thermus* sp”. MVZ-Córdoba. Volumen 8, número 2, pp. 310-317. 2003.
- Silva R., Duarte V.**, “New Eucalyptus tar-derived polyurethane coatings”. *Progress in Organic Coatings*, Volumen 51, pp. 6–14, 2004.
- Somani K., Kansara S., Patel N., et al.**, Castor oil based polyurethane adhesives for wood-to-wood bonding. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. Volume 23 (2003). pp. 269–275.
- Stanley H.**, “High Polymers; Vol XVII: Analytical Chemistry of Polyurethane, Capítulo 5: Polyols, John Wiley & Sons. 1969, USA.
- Tout R.**, A review of adhesives for furniture. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, volumen 20 (2000), pp. 269-272.
- Veselovsky R., Kestelman V.**, “Adhesion of Polymers”, McGraw-Hill, 2002, Nueva York, USA.
- Yeats M., Slaback D.**, 2003, “Process and product improvements with the use of polyurethanes in pultrusion”, Memorias de la sexta conferencia mundial sobre pultrusion, Abril 3-5 de 2002, Praga, República Checa.